

BJ

L3 ANSWER 12 OF 22 CA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 104:197140 CA  
 TI Fixable thermal recording materials  
 IN Iiyama, Kyotaka; Watanabe, Chizuru  
 PA Ricoh Co., Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.  
 CODEN: JKXXAF

DT Patent  
 LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	JP 60244595	A2	19851204	JP 1984-99998	19840518
PI	JP 05072272	B4	19931008		

AB Recording materials having thermal coloring layer contg. leuco dye contains, as auxiliary agent, a heat-melting material of m.p. 60-150.degree. having .gtoreq.1 polymg. double bond. The agent may have .gtoreq.1 :CO group adjacent to the double bond. The use of the agent increases the color d. and eliminates or lowers the background d. Thus, 4 dispersions were prepd. contg. (A) 3'-(N-methyl-N-cyclohexylamino)-6'-methyl-7'-phenylaminofluoran 10, 10% hydroxyethylcellulose (I) 10, and H2O 30 parts, (B) 4,4'-bisphenolsulfone 30, 10% I 10, and H2O 90 parts, (C) 3-phenyl-1-(4-chlorophenyl)-1-propen-3-one (m.p. 114.degree.) 20, 10% I 20, and H2O 60 parts, and (D) CaCO3 30, 5% methylcellulose 30, and H2O 60 parts. These dispersions were mixed and coated on a plain paper to form a layer contg. 0.5 g/m2 dye. The material was exposed to light after thermal recording. Max. and min. d. values were 1.20 and 0.08 before exposure to light, and were 0.23 and 0.09, by repeated thermal recording after the exposure.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-244595

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)12月4日

B 41 M 5/18

1 0 1

7447-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 感熱記録材料

⑯ 特 願 昭59-99998

⑰ 出 願 昭59(1984)5月18日

⑱ 発 明 者 飯 山 清 高 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑲ 発 明 者 渡 辺 千 鶴 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

感熱記録材料

## 2. 特許請求の範囲

(1) ロイコ染料と顔色剤を含有する感熱発色層を有する感熱記録材料において、重合性2重結合を少なくとも1個有する融点60～150℃の熱可塑性化合物を補助成分として用いたことを特徴とする感熱記録材料。

(2) 該補助成分が、2重結合の隣接位に少なくとも1個のカルボニル基又は芳香族基を有する化合物からなる特許請求の範囲第1項の感熱記録材料。

## 3. 発明の詳細な説明

### 〔技術分野〕

本発明は、ロイコ染料と顔色剤との間の発色反応を利用した感熱記録材料の改良に関するものである。

### 〔従来技術〕

感熱記録材料は、一般に、紙、合成紙、プラスチックフィルム等の支持体上に熱発色性組成物を

主成分とする感熱発色層を設けたもので、熱ペン、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより発色画像が得られる。この種の記録材料は他の記録材料に比べて現像、定着等の煩雑な処理を施すことなく、比較的簡単な装置で短時間に記録が得られること、騒音の発生及び環境汚染が少ないこと、コストが安いことなどの利点により、図書、文書などの複写に用いられる他、電子計算機、ファクシミリ、券発機、ラベル、レコーダーなど多方面に亘る記録材料として広く利用されている。このような感熱記録材料に用いられる熱発色性組成物は一般に発色剤と、この発色剤を熱時発色せしめる顔色剤とからなり、発色剤としては、例えば、ラクトン、ラクタム又はスピロピラン類を有する無色又は淡色のロイコ染料が、また顔色剤としては各種の酸性物質、例えば有機酸やフェノール性物質が用いられている。この発色剤と顔色剤とを組合せた記録材料は特に得られる画像の色調が鮮明であり、かつ地肌の白色度が高く、しかも画像(染料画像)の耐光性が優れているという利点

を有し、広く利用されてきつつある。

このような感熱記録材料を用いた、感熱記録方法は、近年では、より高速記録することが要求されてきており、機械面からの高速化はもとより、感熱記録材料自体の高速化(即ち、高感度化)が強く要望されている。

ロイコ系感熱記録材料の高感度化の方法としては、材料面からは、(1) 顔色剤の熔融開始温度を低いものにする、(2) ロイコ染料の熔融開始温度を低いものにする、又は(3) 適当な共融化剤を含有させて発色開始温度を低くする等の方法があるが、第(1)及び(2)の方法では、特殊の化合物が必要とされるため、その化合物の合成上の困難さ、コスト高の問題があり、非常に難かしいと思われる。一方、(3)の方法については、例えば、比較的安価なロイコ染料や顔色剤を使用して、高感度化を達成できる可能性が大きく、従来、共融化剤としての種々の熱可融性物質が既に提案されているが、未だ満足すべきものとは言い難い。

ロイコ系感熱記録材料の持つ他の大きな問題点

は、このような感熱記録材料が熱印加のみで発色する非常に簡単で、アクセスタイムの短い記録方法という便利さの反面、画像の定着がなされていない為に再び熱が加われれば、再発色するという画像信頼性の低い記録材料ということである。このような欠点を解決する方法として、ジアゾ感熱記録方法や、熱転写型記録方法等が提案されている。ジアゾ感熱記録方法は、熱印字後露光するか、露光後熱印字することによつて、地肌部の発色を防止するものであるが、地肌部の黄変や、地肌カブリを生じやすく、また画像部の耐光性の低さ等の問題がある。一方、熱転写型記録方法は、カーボン等を熱溶融性物質等と共に、普通紙に転写する方法で、画像の信頼性は非常に高いものの、解像性の問題がある他、転写紙と受容紙の2枚を必要とする点でコストアップの問題がある。

また、ロイコ系感熱記録材料においても、地肌部の再発色防止の提案があり、例えば、特開昭55-51590号や特開昭58-123535号公報記載のように、印字後露光することによつて再発色を防止す

る方法が提案されているが、この場合、光感度定着性が不十分であつたり、あるいは初期発色濃度が著しく低下する等の問題が残っている。

#### 〔目 的〕

本発明は、ロイコ系感熱記録材料において、発色感度を著しく向上させるのみならず、地肌部の熱による再発色をなくすか、又は著しく低下せしめて、記録画像の信頼性を著しく向上させた感熱記録材料を提供することを目的とする。

#### 〔構 成〕

本発明によれば、ロイコ染料と顔色剤を含有する感熱発色層を有する感熱記録材料において、重合性の2重結合を少なくとも1個有する融点60~150℃の熱可融性化合物を補助成分として用いたことを特徴とする感熱記録材料が提供される。

本発明で用いる補助成分は、種々の形態で感熱発色層に適用することができ、例えば、ロイコ染料や顔色剤等と同一の塗布層に含有せしめてもよく、また、ロイコ染料層と顔色剤層との中間層に本発明の補助成分の層を設けてもよい。また、ロ

イコ染料層の上に、顔色剤と本発明の補助成分との混合物層を設けてもよく、あるいはその逆に、ロイコ染料層と本発明の補助成分との混合の層を設け、その上に顔色剤層を設けてもよい。

本発明の補助成分を含む塗布液を作成する場合、本発明補助成分は、有機溶媒中に溶解させることができる他、水又は水性媒体等の本発明補助成分に対して溶解性を示さない媒体中に分散させることもできる。分散系の場合、本発明の補助成分の粒径は、できる限り小さくするのが好ましく、一般には、 $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下である。本発明の補助成分を用いて得られる感熱記録材料は、熱印字後、露光すると、補助成分はその重合性2重結合を介して重合し、その結果、地肌部の熱による再発色が防止されるか、あるいはその発色濃度は著しく低下され、信頼性の高い画像が形成される。本発明の感熱記録材料の場合、前記したように、補助成分として用いた化合物が重合性のものであるため、感熱発色層面に光透過性の原稿を重ねて露光させた後、その感熱発色層面に熱

を加えると、その原稿の画線部(即ち、光吸収性の黒色部)に対応した発色が得られ、一方、非画線部(即ち、光透過性の白色部)は未発色ないしわずかに発色した部分として残り、その結果、その感熱発色層面には原稿に対応した発色画像が形成される。

本発明で用いる補助成分は、重合性の2重結合を少なくとも1個有する融点が60~150℃の熱可塑性化合物である。本発明で用いる好ましい重合性2重結合を持つ化合物は、2重結合の隣接位に少なくとも1個のカルボニル基及び/又は芳香族基を有するものである。この場合の芳香族基は、置換及び未置換のフェニル基が包含され、置換基としては、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキル等の炭化水素基の他、塩素、臭素等のハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基等が挙げられる。

本発明で用いる補助成分として用いる化合物の例を示すと、例えば、以下のようなものを示すことができる。

3-フェニル-1-(4-プロモフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

1-(2-クロロフェニル)-3-(4-クロロフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

3-(2-クロロフェニル)-1-(2,4-ジクロロフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

3-フェニル-1-(2,4,6-トリクロロフェニル)プロペン(2)-オン(1)、

3-フェニル-1-(3-プロモフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

3-フェニル-1-(3-プロモフェニル)プロペン(2)-オン(1)、

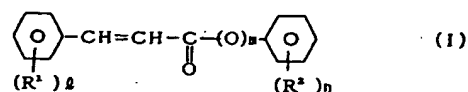
3-(2-プロモフェニル)-1-(2-クロロフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

3-フェニル-1-(3-ニトロフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

3-(4-クロロフェニル)-1-(2-ニトロフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

3-(4-プロモフェニル)-1-(2-ニトロフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

(1) 下記一般式(I)で示されるカルボニル基を有するプロペン誘導体



(式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2$  は水素又はアルキル基、シクロアルキル、アリール、アルアルキル、ハロゲン又はニトロ基等の置換基であり、 $2$  及び  $n$  は  $0 \sim 5$  の整数、 $n$  は  $0$  又は  $1$  の整数である)

前記化合物の具体例としては、例えば、以下のものを挙げることができる。

3-フェニル-1-(3-クロロフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

3-フェニル-1-(4-クロロフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

3-フェニル-1-(4-クロロフェニル)プロペン(2)-オン(1)、

3-フェニル-1-(3,4-ジクロロフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

3-フェニル-1-(4-メチルフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

3-(3-ヨードフェニル)-1-(3-ニトロフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

1-フェニル-3-(3-メチルフェニル)プロペン(2)-オン(1)、

1-フェニル-3-(4-クロロ-3-メチルフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

1-(2-ニトロフェニル)-3-(6-クロロ-3-メチルフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

1-フェニル-3-(2,6-ジプロモ-4-メチルフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

1-(2-ニトロフェニル)-3-(4-メチルフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

1-フェニル-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)プロペン(2)-オン(1)、

1-(2-プロモフェニル)-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)プロペン(2)-オン(1)、

1-(4-ニトロフェニル)-3-(2,4,6-トリメチルフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

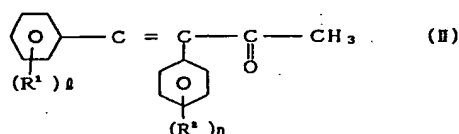
1-フェニル-3-(4-tert-ブチルフェニル)プロペン(1)-オン(3)、

1-フェニル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-  
プロペン(1)-オン(3)。

3-フェニル-1-フェノキシ-プロペン(1)-  
オン(3)。

3-(4-クロロフェニル)-1-(3-クロロフェ  
ノキシ)-プロペン(1)-オン(3)。

(2) 下記一般式(II)で表わされるカルボニル基を  
持つブテン誘導体



(式中、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  は水素又はアルキル基、シクロ  
アルキル、アリール、アルアルキル、ハロゲン、  
ニトロ基、アルコキシ基等の置換基であり、 $l$ 、  
 $n$ は0~5の整数である)

前記化合物の具体例としては、例えば、以下の  
ものを挙げることができる。

1,2-ジフェニル-ブテン(1)-オン(3)

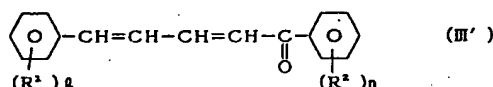
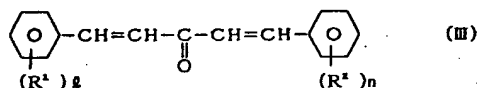
1-フェニル-2-(4-クロロフェニル)-ブテ

ン(1)-オン(3)

1-フェニル-2-(4-ブロモフェニル)-ブテ  
ン(1)-オン(3)

1-フェニル-2-(3-ニトロフェニル)-ブテ  
ン(1)-オン(3)

(3) 下記一般式(III)又は(III')で表わされるガル  
ボニル基を有するペンタジエン誘導体。



(式中、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  は水素又はアルキル、シクロア  
ルキル、アリール、アルアルキル、ハロゲン、  
ニトロ基、アルコキシ基等の置換基であり、 $l$ 、  
 $n$ は0~5の整数である)

このような化合物の具体例としては、例えば以  
下のものを示すことができる。

1,5-ジフェニル-ペンタジエン(1,4)-オン(3)

1,5-ジフェニル-ペンタジエン(1,3)-オン(5)

5-フェニル-1-(3-クロロフェニル)-ペン  
タジエン(1,4)-オン(3)

1,5-ビス(3-メトキシフェニル)-ペンタジエ  
ン(1,4)-オン(3)

5-フェニル-1-(4-クロロフェニル)-ペン  
タジエン(1,4)-オン(3)

1,5-ビス(2-クロロフェニル)-ペンタジエン  
(1,4)-オン(3)

5-フェニル-1-(2-ニトロフェニル)-ペン  
タジエン(1,4)-オン(3)

1-フェニル-5-(4-クロロフェニル)-ペン  
タジエン(1,3)-オン(5)

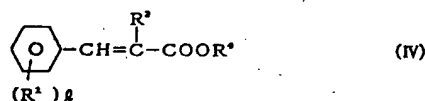
1,5-ビス(4-クロロフェニル)-ペンタジエン  
(1,3)-オン(5)

1,5-ビス(2-クロロフェニル)-ペンタジエン  
(1,3)-オン(5)

1,5-ビス(4-メチルフェニル)-ペンタジエン  
(1,3)-オン(5)

1,5-ビス(2-メチルフェニル)-ペンタジエン  
(1,3)-オン(5)

(4) 下記一般式(IV)で表わされるアクリル酸エス  
テル誘導体。



(式中、 $\text{R}^1$  は水素又はアルキル、ハロゲン、シ  
クロアルキル、アリール、アルアルキル、ニト  
ロ基、アルコキシ基等の置換基であり、 $\text{R}^2$  は  
ハロゲン又はシアノ基、 $\text{R}^3$  はアルキル、シク  
ロアルキル、アリール、アルアルキルであり、  
 $l$ は0~5の整数である)

このような化合物の具体例としては、例えば、  
以下のものを挙げることができる。

$\beta$ -フェニル- $\alpha$ -シアノ-アクリル酸メチル

$\beta$ -フェニル- $\alpha$ -シアノ-アクリル酸エチル

$\beta$ -(4-クロロフェニル)- $\alpha$ -シアノ-アク  
リル酸エチル

$\beta$ -(3,4-ジクロロフェニル)- $\alpha$ -シアノ-  
アクリル酸エチル

$\beta$ -(2-クロロフェニル)- $\alpha$ -シアノ-アク

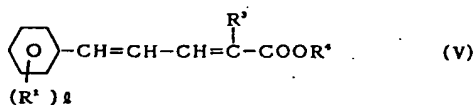
リル酸エチル

$\beta$ -フェニル- $\alpha$ -クロロ-アクリル酸メチル

$\beta$ -フェニル- $\alpha$ -クロロ-アクリル酸エチル

$\beta$ -(3,4-ジクロロフェニル)- $\alpha$ -ブromo-  
アクリル酸エチル

(5) 下記一般式(V)で表わされるアルコキシカル  
ボニルブタジエン誘導体。



(式中、R<sup>1</sup> は水素又はアルキル、シクロアルキ  
ル、アリール、アルアルキル、ハロゲン、ニト  
ロ基、アルコキシ基等の置換基、R<sup>2</sup> はハロゲ  
ン又はシアノ基、R<sup>3</sup> はアルキル、シクロアル  
キル、アリール、アルアルキルであり、 $\alpha$ は0  
~5の整数である)

このような化合物の具体例には、例えば、以下  
のものが挙げられる。

4-フェニル-1-シアノ(又はクロロ)-1-メ  
トキシカルボニル-ブタジエン(1,3)

p-フェニレンジアクリル酸ジイソプロピル

p-フェニレンジアクリル酸ジベンジル

p-フェニレンジアクリル酸ジ-n-ブチル

p-フェニレンジアクリル酸ジイソブチル

m-フェニレンジアクリル酸ジフェニル

$\beta$ -(4-(2-エトキシカルボニルビニル)フェ  
ニル)- $\alpha$ -シアノアクリル酸エチル

$\beta$ -(4-(2-メトキシカルボニルビニル)フェ  
ニル)- $\alpha$ -シアノアクリル酸エチル

$\beta$ -(4-(2-メトキシカルボニルビニル)フェ  
ニル)- $\alpha$ -シアノアクリル酸プロピル。

(7) ケイ皮酸の芳香族エステル誘導体。

このような化合物としては、例えば、以下のも  
のを挙げることができる。

ケイ皮酸-(2-クロロフェニル)

ケイ皮酸-(3-クロロフェニル)

ケイ皮酸-(4-クロロフェニル)

p-クロロケイ皮酸-(2-クロロフェニル)

p-ニトロケイ皮酸-フェニル

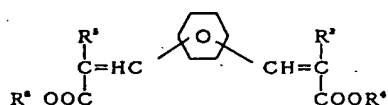
ケイ皮酸-(4-ブロモフェニル)

4-フェニル-1-シアノ(又はクロロ)-1-エ  
トキシカルボニルブタジエン(1,3)

4-(4-クロロフェニル)-1-シアノ(又はクロ  
ロ)-1-エトキシカルボニル-ブタジエン(1,3)

4-(4-ブロモフェニル)-1-シアノ(又はクロ  
ロ)-1-エトキシカルボニル-ブタジエン(1,3)

(6) 下記一般式(VI)で表わされるフェニレンジ  
アクリル酸誘導体。



(式中、R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> は水素、ハロゲン又はシアノ基  
であり、R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> はアルキル、シクロアルキル、  
アリール又はアルアルキルである)

このような化合物の具体例としては、例えば、  
以下に示すようなものが挙げられる。

p-フェニレンジアクリル酸ジエチル

m-フェニレンジアクリル酸ジメチル

m-フェニレンジアクリル酸ジエチル

p-フェニレンジアクリル酸ジ-n-プロピル

ケイ皮酸-(4-ヨードフェニル)

p-クロロケイ皮酸-(4-クロロベンジル)

ケイ皮酸-(4-ブロモベンジル)

(8) 重合性2重結合を有する前記以外の種々の化  
合物。

このような化合物としては以下のような種々の化  
合物を挙げることができる。

1,5-ジフェニル-ペンテン(1)-オン(3)

5,5-ビス(2-ジメチルフェニル)-ペンテン(4)

-オン(3)

1,6-ジフェニル-ヘキシセン(1)-オン(3)

(2-クロロベンジリデン)-マロン酸ジメチル

(3-クロロベンジリデン)-マロン酸ジニトリ  
ル

(2,6-ジクロロベンジリデン)-マロン酸ジニ  
トリル

(3-ヨードベンジリデン)-マロン酸ジニトリ  
ル

(3-ニトロベンジリデン)-マロン酸ジメチル

(3-ニトロベンジリデン)-マロン酸ジエチル

2,2-ビス(4-(2-シンナモイロキシエトキシ)フェニル)-プロパン

4-アセトキシ-1-シンナモイロキシベンゼン  
1,7-ビス(シンナモイロキシ)-ナフタレン等。

本発明において用いるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロルフタリド、

3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロルフオラン、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-クロルフオラン、

3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフオラン、

3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(n-トリクロロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、

ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、

6'-ブプロモ-3'-メトキシ-ベンゾインドリノ-ピリロスピラン、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフ

エニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロルフエニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-モルホリノ-7-(N-プロピル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロロ-7-(N-ベンジル-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフエニル)メチルアミノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(o-フェ

ニルエチルアミノ)フルオラン、

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-( $\alpha$ -メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-ピペリジノフルオラン、

2-クロロ-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、

3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7- $\alpha$ -ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4',5'-ベンゾフルオラン等。

本発明において用いられる顔色剤物質としては、電子受容性の種々の化合物、例えば、有機酸、フェノール性化合物、ルイス酸、芳香族カルボン酸及びその金属塩、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体等が好ましく適用され、以下にその具

体例を示す。

4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、

4,4'-イソプロピリデンビス( $\alpha$ -メチルフェノール)、

4,4'-セカンダリーブチリデンビスフェノール、

4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、

4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、

4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、

2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、

4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-2-メチル)フェノール、

4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-2-メチル)フェノール、

4-ヒドロキシジフェニルスルホン、

4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンモノベンジルエーテル、

4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンモノオクチルエーテル、

4-ヒドロキシ-4'-クロロジフェニルスルホン、

4,4'-ジフェノールスルホン、

4,4'-ジフェノールスルホキシド、

p-ヒドロキシ安息香酸ネオペンチル、

p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、

p-ヒドロキシ安息香酸オクチル、

p-ヒドロキシ安息香酸シクロヘキシル、

プロトカテキユ酸プロピル、

カテコールブチロフェノン、

没食子酸プロピル、

没食子酸エステル、

没食子酸ラウリル、

没食子酸オクチル、

N,N'-ジフェニルチオ尿素、

N,N'-ジ(m-クロロフェニル)チオ尿素、

N,N'-ジ(m-メチルフェニル)チオ尿素、

サリチルアニリド、

5-クロロ-サリチルアニリド、

サリチル-o-クロロアニリド、

3-クミルサリチル酸、

3-tert-ブチルサリチル酸、

3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、

3,5-ジ-tert-ブチルサリチル亜鉛、

3,5-ジクミルサリチル酸、

5-オクチルサリチル酸、

3-フェニルサリチル酸、

2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸エチル、

2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸イソプロピル、

2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸イソブチル、

2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸ベンジル、

2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、

2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、

1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、



ヒドロキシナフトエ酸亜鉛、アルミニウム、カルシウム等の金属塩等。

本発明においては、前記ロイコ染料、顔色剤及び本発明は補助成分を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々の結合剤を適宜用いることができ、例えば、ポリビニルアルコール、デンプン及びその誘導体、メトキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、スチレン/ブタジエン共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、ポリブチルメタク

リレート、エチレン/酢酸ビニル共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系共重合体等のラテックスを用いることができる。

また、本発明においては、前記ロイコ染料、顔色剤及び本発明の補助成分と共に、必要に応じ、更に、この種の感熱記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、増料、界面活性剤等を併用することができる。この場合、増料としては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、クレー、タルク、表面処理されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末を挙げることができる。

本発明の感熱記録材料は、例えば、前記した各成分を含む感熱層形成用塗液を、紙、合成紙、プラスチックフィルムなどの適当な支持体上に塗布し、乾燥することによって製造される。この場合、ロイコ染料、顔色剤、及び本発明の補助成分の使

用量は、それらの合計量に対し、ロイコ染料は5～30重量%、顔色剤は20～70重量%、本発明の補助成分は10～60重量%にするのがよく、支持体上への全成分の付着量は2～10g/m<sup>2</sup>にするのがよい。  
〔効果〕

本発明の感熱記録材料は、特別の重合性の補助成分を用いたことにより、熱発色感度が著しく向上されると共に、その熱発色により得られる発色画像は安定化されたもので、地肌部を加熱してもその再発色は防止ないし著しく抑制されたものである。また、本発明の感熱記録材料は、感像状に露光した後、熱現像を行うことにより発色画像を得ることもできる。

#### 〔実施例〕

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお以下に示す部及び%はいずれも重量基準である。

#### 実施例1～5

#### (A液)

3-(N-メチル-N-シクロヘキシル

アミノ)-6-メチル-7-アニリノ

フルオラン	10部
ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液	10部
水	30部

#### 〔B液〕

4,4'-ビスフェノールスルホン	30部
ヒドロキシエチルセルロース10%水溶液	10部
水	90部

#### 〔C液〕

表-1に示した補助成分	20部
ヒドロキシエチルセルロースの10%水溶液	20部
水	60部

#### 〔D液〕

炭酸カルシウム	30部
メチルセルロースの5%	30部
水	60部

前記A液、B液、C液及びD液を混合し、坪量50g/m<sup>2</sup>の上質紙に乾燥付着量が染料で0.5g/m<sup>2</sup>となるようにラバーコーティングロッドで乾布乾燥して

感熱記録材料を作製した。

次に、この感熱記録材料の性能を評価し、その結果を次表に示す。

なお、表中において、最高濃度は市販の熱傾斜試験機を用いて120℃で1sec、2kg/cm<sup>2</sup>の圧力で印字した時の画像濃度を意味し、地肌濃度は未印字の濃度を指す。また、露光後の濃度は、市販のジアゾ複写機(リコー製、SM-1500)の2メモリで1回露光した後の印字濃度を示す。

表 1

実験 No.	補 助 成 分 化 合 物 名	融点 (℃)	露光前濃度		露光後濃度	
			最高 濃度	地肌 濃度	最高 濃度	地肌 濃度
1	3-フェニル-1-(4-クロロフェニル)プロペン(1)-オン(3)	114	1.20	0.08	0.23	0.09
2	1,5-ジフェニルペンタジエン(1,3)-オン(5)	104	1.25	0.09	0.19	0.09
3	1,5-ジフェニルペンタジエン(1,4)-オン(3)	112	1.22	0.09	0.22	0.09
4	3-フェニル-1-(4-メチルフェニル)プロペン(1)-オン(3)	99	1.24	0.08	0.28	0.09
5	3-(4-クロロフェニル)-1-フェニルプロペン(1)-オン(3)	117	1.17	0.08	0.29	0.09
6	$\beta$ -(4-クロロフェニル)- $\alpha$ -シアノアクリル酸エチル	94	1.28	0.08	0.45	0.09
7	$\beta$ -(3,4-ジクロロフェニル)- $\alpha$ -シアノアクリル酸エチル	110	1.28	0.08	0.28	0.09
8	1-フェニル-4-シアノ-4-エトキシカルボニル-ブタジエン(1,4)	112	1.23	0.11	0.30	0.13
9	p-フェニレンジアクリル酸ジエチル	97	1.27	0.08	0.17	0.09
10	p-フェニレンジアクリル酸ジイソプロピル	84	1.30	0.09	0.28	0.09
11	$\beta$ -(4-(2-エトキシカルボニルビニル)-フェニル)- $\alpha$ -シアノアクリル酸エチル	120	1.18	0.09	0.20	0.09
12	m-フェニレンジアクリル酸ジメチル	132	1.05	0.08	0.15	0.09
13*	ステアリン酸アミド	97	1.10	0.08	1.08	0.10
14*	$\beta$ ナフトールベンジルエーテル	102	1.12	0.08	1.12	0.09
15*	無 添 加	-	0.40	0.08	0.40	0.08

\* 比較例を示す。

表-1の結果から明らかなように、本発明の製品の場合、露光後の発色濃度が著しく低下し、顕著な地肌の再発色防止効果が得られているのに対し、従来の比較品の場合には、露光前後の発色性に殆んど差異が見られない。

特許出願人 株式会社 リ コ -  
代理人 弁 理 士 池 浦 敏 明